

第1章 ガスクロマトグラフ法による対流圏および成層圏微量化学成分の分布の測定*

1.1 はじめに

オゾンは太陽放射を吸収して中層大気温度分布を支配し、大気のような運動を励起するエネルギー源になっている。さらにオゾン層の消長は地上に到達する太陽紫外線量を左右し生物圏にも影響を与えることが知られている。

オゾン層は光化学反応による生成・消滅のバランスの上に成り立っているが、この光化学反応には酸素原子の他に NO_x ・ HO_x ・ ClO_x 等が関与している。これらの酸化物は N_2O ・ H_2O ・ CH_4 ・ハロゲン化炭化水素等の分解によって生成される。

従って NO_x ・ HO_x ・ ClO_x 等の高度分布を求め、最終的にオゾン層の消長を予測する為にはそれらの源になる化合物の高度分布や経年変化を精度よく測定することが必要になってくる。特にハロゲン化炭化水素のうち CF_2Cl_2 や CFCl_3 はそのほとんどが工業製品であり、その使用量が急速に増加してきたため、又 N_2O は化学肥料の大量使用や燃焼によって発生量が増加すると予想されるため、オゾン層への影響がとりわけ注目されている化合物である。

N_2O や H_2O ・ CH_4 ・ハロゲン化炭化水素等の化合物は強い太陽紫外線や励起酸素原子の作用がなければ大気中で安定なため、空気を適当な容器に採集して来てガスクロマトグラフ法で定量することによってその濃度を求めることができる。

我々はこれらの化合物のうち、特に CF_2Cl_2 ・ CFCl_3 および N_2O について、大気中における分布と挙動を明らかにする目的で、それらの測定を1978年以来継続している。1981年までの測定結果についてはすでに前報(広田他、1982、Muramatsu et al.、1982、Hirota et al.、1984a)において報告した。

本章では1981年以後、主として「中層大気の研究」期間中に行われた観測結果について報告する。測定法については前報(広田他、1982)に報告しているので、ここでは主に改良した点について述べる。対流圏(高度~8 kmまで)の空気は航空機によって、又成層圏(高度~30 kmまで)の空気はゴム気球によってそれぞれステンレススチール製の容器に採集し、電子捕獲型検出器(ECD)または水素炎イオン化検出器(FID)付ガスクロマトグラフによって分析を行った。

* 広田道夫、村松久史、佐々木徹、牧野行雄、旭 満：高層物理研究部

1.2 測定法

1.2.1 空気の採集

1.2.1.1 航空機による空気の採集

1982年2月以後、空気採集を行った時の各飛行ごとの使用機種・飛行コース・試料数等を表1.1に示す。

空気採集用器材の材質からの汚染の可能性を小さくするため、空気取入口からエアポンプまでの管には外径1/4インチのステンレススチールパイプ又は銅パイプを使用した。又エアポンプは1台(日本理化学器械UP-2型(排気量20ℓ/分))にした。試料容器にはステンレススチール製のシ

表1.1 試料採集飛行一覧表(1981年度以降)

年月日	航空機	コース	最高高度 (km)	試料数*		
				CF ₂ Cl ₂	CFCl ₃	N ₂ O
1981年度						
1982-2-14	セスナ 404	羽田↔御蔵島	5.0	9	9	9
2-15	"	" ↔ 八丈島	7.2	5	9	7
2-16	"	" ↔ 八丈島	4.8	10	6	9
2-18	"	" ↔ 仙台	8.1	11	14	10
1982年度						
1982-10-28	ピラタスポーターPC-6	調布↔仙台	6.6	7	6	-
12-20	セスナ 404	羽田↔伊那	4.6	2	2	1
12-21	"	" ↔ 軽井沢	8.2	6	5	4
1983-2-3	"	八尾↔浜松沖	1.2	5	1	2
2-4	"	" ↔ "	1.1	12	5	11
2-4	"	" ↔ "	3.2	4	4	3
2-5	"	" ↔ "	1.0	4	4	3
2-7	エーロコマンダー 685	" ↔ 名古屋 ↔ 浜松 ↔ 神津島	7.0	6	5	6
1983年度						
1984-2-8	エーロコマンダー 685	八尾↔名古屋 ↔ 浜松 ↔ 新島	6.7	7	7	7
2-27	セスナ 404	羽田↔日光山地	6.0	4	3	4
2-28	"	" ↔ 阿武隈山地	6.0	2	2	2
1984年度						
1984-12-12	セスナ 404	竜ヶ崎↔長野	3.8	4	4	4
12-13	"	" → 日光山地 → 羽田	7.5	6	6	6
12-14	"	羽田 → 竜ヶ崎	4.1	2	2	2
1985-1-29	"	八尾↔浜松↔新島	7.1	8	8	8

* 信頼しうるデータが得られた試料

リンダー (0.5ℓ、0.3ℓ、Whitey. 0.3ℓ、橋本製作所) を使用した。Whitey のリンダーにはシャットオフバルブ SS-14 DKM 4 S 4、SS-16 DKM 4 F 4 (Whitey) 又はボールバルブ SS-4 J B 1 (Nupro) を使用し、橋本製作所のリンダーにはボールバルブ SS-4 JB (Nupro) 又はベローズバルブ B-4 HG (Nupro) を使用した。これらの中ではリンダーとバルブの接合部にテフロンテープを使用しておらず、しかも試料空気が Kel-F 樹脂やグリースに一切触れない B-4 HG バルブを取り付けたリンダーが採集容器として一番優れている。管やポンプ、リンダーの接続部には通常のユニオン (Swagelok) の他に ULTRA TORR Union (Cajon) や Flexible Tubing (Cajon) を使用した。

流路内の空気を外気と十分置換するため、ポンプは離陸直後から作動させておき、予定の場所又は高度でバルブを閉じ空気の採集を行った。

1.2.1.2 気球による空気の採集

成層圏の空気を採集するための「試料採集ゾンデ」を図 1.1. a、b に示す。このゾンデは前報 (広田他、1982) の図 1.3 に示したものと基本的に同じであるが、若干改良を行った。

5ℓ のステンレススチール製容器 (橋本製作所) に取り付けるバルブはトグル式ベローズバルブ SS-4 BKT (Nupro) 1 個とし、パッキングやグリース類から汚染の可能性のある SS-4 JB バルブは取り外した。SS-4 BKT バルブでもステムチップなどに使われている Kel-F 樹脂から汚染の可能性はあるが、後者は減圧加熱処理 ($\sim 10^{-3}$ mmHg、 ~ 175 °C) によって汚染の可能性を小さくすることができる。

容器は飛揚前に 10^{-5} mmHg 程度に減圧しておき、数日間その真空度が不変なものだけを使用した。

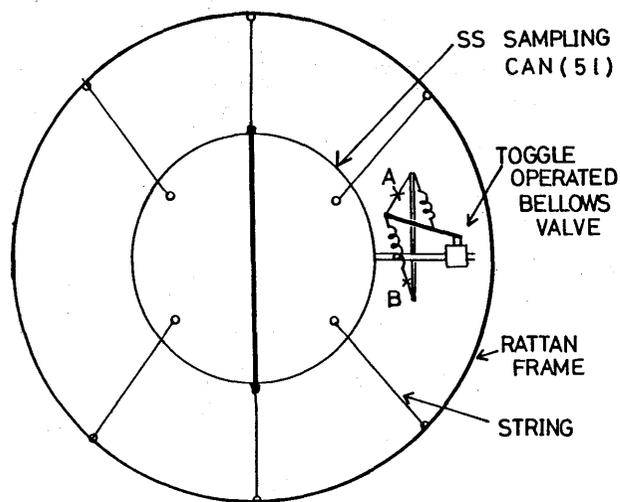


図 1.1 試料採集ゾンデ

a) ステンレススチール製採集容器

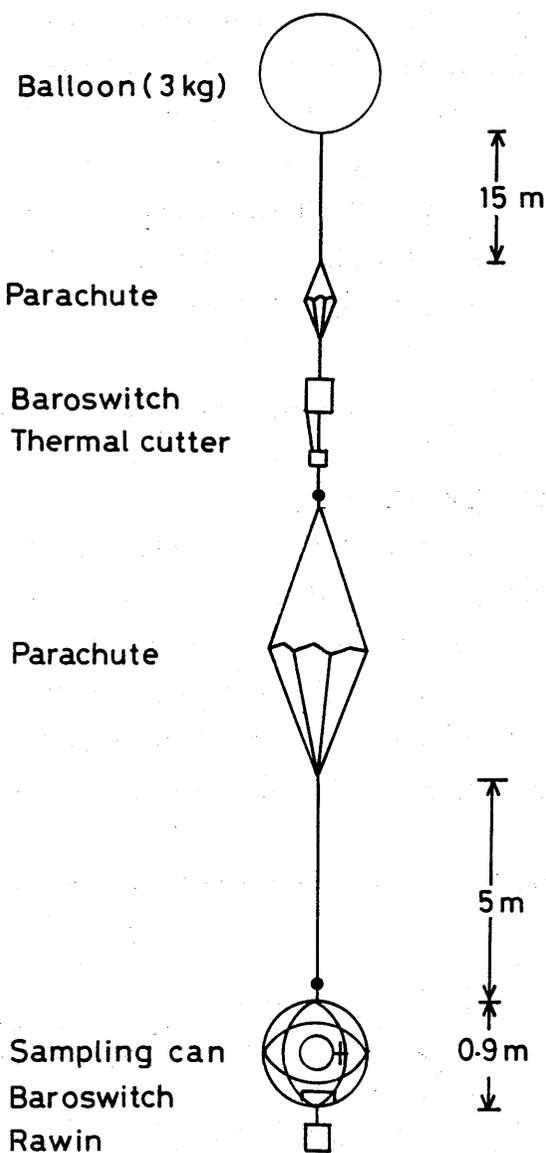


図1.1 b) ゾンデの構成

又落下の際のショックを小さくするため容器は籐製の輪 7 個から作った籠の中に 16 本の紐で固定した。

試料採集があらかじめ設定した気圧高度で正確に行われるよう、気圧スイッチ用の空盒気圧計はそれまで使用していた P 64 型、P 64A 型、P 75 型から P 79 型に切り換えた。

気圧スイッチの電気回路は 2 個のサイリスタと 1 個のトランジスタから成っていて、設定した気圧高度に達すると気圧計を利用した回路が閉じ、ヒーター 1 がナイロン紐を A (図 1.1. a) の箇所

で焼き切りトグルバルブが開く。約30秒後ヒーター2がB(図1.1.a)の箇所でナイロン紐を焼き切りトグルバルブは閉じる。

試料採集を確実にするため空気採集後ゾンデはさらに数100m以上上昇させてから、P79型気圧計を利用したスイッチによりナイロンロープを焼き切りゴム気球を切り離した。採集容器は特殊ゾンデ用パラシュートで降下させた。ゴム気球はすべて3kgのものを使用した。

採集容器を速く、確実に回収するためには当日の落下予想地点を精度よく推定することが必要で、これは実験の安全性の点からも重要である。さらに降下中のゾンデのそれまでの飛行データから落下地点をすばやく推定することも必要である。

その為にゾンデの方では、レーウィンの気圧計にP79型を使用し、注水電池は3~4時間発振を続けられるようにB75型を3ないし4個並列につないで使用した。

落下地点の予想にはPC8800(NEC)のシステムを使用した。まず8時半放球のゾンデデータを利用し当日の落下予想位置を推定した。採集ゾンデ放球後はその上昇データを入力し、気球切り離した後ただちに落下位置を予想できるようにした。この予想は降下時のデータを追加入力することによりただちに修正できるようにした。

1.2.2 ガスクロマトグラフ測定

ガスサンプラー(島津MGS-4)の六方コックは回転面にテフロンを使用しているため、汚染の可能性を小さくするためこれを鍍金製バルブCarle 2021に取り替えた。

気球によって採集した試料の測定に際し、バルブの開き方が不十分ではなかったかと思われる結果が何回か見つかったので、1983年の夏からはすべての容器について回収後すぐ内圧を測定するようにした。また濃縮操作の際に加える超高純度N₂がしばしば汚染の原因になったので、内圧が50mb以上ある試料についてはなるべく濃縮せずに測定を行った。

CF₂Cl₂およびCFCl₃の参照用ガスには、それらを約20ppm含む三種混合ガス(ベースガス:N₂日本酸素、東洋酸素または製鉄化学)を引き続き1次標準ガスとして使用した。N₂Oの参照用ガスは前回報告した方法では希釈倍率が大きすぎて精度を維持することが難しいので、N₂O 970ppmを含

表1.2 空気試料(1気圧)に対する
ガスクロマトグラフ測定上の誤差

化 合 物	CF ₂ Cl ₂	CFCl ₃	N ₂ O
検 出 限 界	15 ppt	4 ppt	10 ppb
参照用ガスの混合比	400 ppt	400 ppt	300 ppb
参照用ガスの測定の精度	1.9 %	0.6 %	2.1 %
参照用ガス間の精度	2.3 %	3.2 %	2.9 %
試料の平均測定誤差	± 1.0 %	± 0.9 %	± 2.0 %

む混合ガス（ベースガス：空気、高千穂化学工業）を標準ガス発生機（Standard Technology SG GU-72 AC3）によって、N₂で0.3 ppmにまで希釈して使用した。

試料空気（1気圧）に対するガスクロマトグラフ測定上の誤差等を表1.2に示す。濃度の単位はすべて体積混合比で示しており、1 ppm = 10⁻⁶ V/V、1 ppb = 10⁻⁹ V/V、1 ppt = 10⁻¹² V/Vである。

1.2.2.1 CH₄の測定

気球で採集した試料についてCH₄の測定を数回試みた。ただし試料の濃縮は行わなかった。

測定には島津ガスクロマトグラフGC-mini 2を使用しデータ処理には島津クロマトバックC-R3Aを使用した。測定条件を表1.3に示す。参照用ガスは空気に大気と同程度（～1.7 ppm）のCH₄を混合させたもの（高千穂化学工業）を使用した。ピーク面積は0.2～3.0 ppm（1気圧）の範囲でCH₄濃度に比例した。チャート上の検出限界は7 ppb、参照用ガスの測定の繰り返し誤差は0.5%以下であった。

表1.3 ガスクロマトグラフによるCH₄の分析条件

カラム	ガラスカラム 3 m × 3 mm i.d.
充填剤	モレキュラーシーブ 5 A (30～60メッシュ)
温度	50 °C
キャリアーガス	超高純度 N ₂ (99.9995%)
流量	20 ml/min
検出器	FID
温度	100 °C
水素	高純度 H ₂ (99.99%)
空気	乾燥管（シリカゲル）を通した空気（一般）
試料量	5 ml (島津ガスサンプラー-MGS-4)

1.3 結果

1.3.1 対流圏におけるCF₂Cl₂、CFCl₃およびN₂O

航空機によって採集した試料の測定結果を年度ごとに表1.4～1.7に示す。

CF₂Cl₂ および CFCl₃ について年度ごとの平均値および標準偏差値を表1.8に示す。発生源から直接の影響を除くため高度2 km以下の測定値を除いた平均値および標準偏差値も（ ）内に示す。高度2 km以下の測定値を除いた平均値を日本上空（34°～38°N）における対流圏のバックグラウンド濃度と考えたが、その経年変化を図1.2に示す（●：平均値と標準偏差）。ここで1980年度と1981年度のCF₂Cl₂の平均値は大変小さく、ガスクロマトグラフ測定に問題があったと思われるので削除

表 1.4 飛行機で採集してきた試料の測定結果 (1982年2月)

月 日	高 度 km	気 圧 mb	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF ₂ Cl ₂ ppt	CFCl ₃ ppt	N ₂ O ppb
1982年								
2月14日	5.0	572	14:25	川 崎	A-1	—	—	—
	2.0	806	14:41		A-2	345	216	344
	2.0	798	14:50		A-3	325	196	331
	1.9	802	14:57		A-4	329	199	316
	1.7	830	15:15	御 蔵 島	A-5	342	201	321
	0.9	910	15:28	"	C-1	336	200	343
	0.9	914	15:43	利 島 の 東	C-2	351	207	336
	0.9	910	15:53		C-3	362	217	336
	0.9	910	15:58	城 ケ 島	C-4	355	214	345
	0.9	912	16:03		C-5	373	213	344
2月15日	1.2		11:16		A-6	329	206	335
	4.9		11:32		A-7	308	190	329
	5.1		11:41		A-8	310	191	319
	5.1		12:24		A-9	307	183	335
	7.2		13:01		A-14	—	187	350
	7.2		13:27		C-6	—	201	—
	7.2		13:33		C-7	—	185	345*
	7.2		13:56	三宅島の北	C-8	—	193	330*
	5.0	539	14:14		C-9	312	187	—
2月16日	1.0	910	11:44		C-19	330	224	340
	2.4	758	11:50		C-20	—	—	—
	4.8	565	12:01		C-24	308*	189	335
	2.6	748	12:28	大島の北東	C-25	308	184	336
	2.6	748	12:45	三 宅 島	C-14	309	—	—
	2.6	748	12:59	八丈島の北	C-15	304	190	332
	4.7	560	13:16		C-16	297	—	324
	3.4	660	13:25		C-17	311	—	326
	1.3	868	13:40	八丈島の北東	C-18	305	—	322
	1.3	868	14:10	利 島 の 東	C-54	305	187	333
	0.7	935	14:27	逗 子 の 東	C-55	—	—	—
	0.4	970	14:31	横 浜	C-56	446	284	333
2月18日	2.0	800	13:57		C-29	313*	226	338
	3.1	702	14:03		C-31	—	184	338*
	3.9	617	14:08		C-32	306	181	348*

表1.4 (続)

月 日	高度 km	気 圧 mb	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF ₂ Cl ₂ ppt	CFCl ₃ ppt	N ₂ O ppb
2月18日	5.2	543	14:47	百里基地	C-34	300	190	—
	6.0	473	14:23		C-33	306	—	328
	7.1	409	14:33		C-10	—	193	343*
	8.1	355	14:47		C-11	307	182	—
	8.0	360	14:58		C-12	—	192	—
	6.0	476	15:44		C-13	312	183	—
	5.0	546	15:51		C-37	295	186	336
	4.0	624	16:19		C-45	—	179	343*
	3.0	711	16:25		C-51	305	185	351
	1.2	897	16:37		C-57	370	268	333
	1.0	909	16:41		C-60	473	344	343
	0.5	965	16:45		C-62	453	320	—

* 試料が少なく1回だけの測定

表1.5 飛行機で採集してきた試料の測定結果(1982年10月~1983年2月)

月 日	高度 km	気 圧 mb	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF ₂ Cl ₂ ppt	CFCl ₃ ppt	N ₂ O ppb
1982年								
10月28日	6.6		11:45	36.6°N、140.1°E	59	328	—	—
	5.5		12:07	37.2°N、140.4°E	60	335	200	—
	4.6		12:12	37.5°N、140.6°E	61	336	196	—
	3.7		12:19	37.8°N、140.7°E	62	330	200	—
	2.7		12:26	37.9°N、140.8°E	63	361	203	—
	1.5		12:31	38.0°N、140.9°E	64	376	213	—
	0.9		12:38	37.9°N、140.9°E	65	397	221	—
12月20日	4.6		16:44	35.9°N、138.0°E	C-45	343	192	314
	3.8		16:47	35.7°N、137.9°E	C-37	345	190	—
12月21日	8.2		16:35	36.3°N、138.6°E	C-46	345	—	—
	7.3		16:40		C-58	335	194	—
	6.1		16:44		C-48	333	187	317
	4.9		16:49		C-50	340	184	323
	4.1		16:52		C-61	333	190	310
	2.0		16:59		C-53	332	195	313
1983年								
2月3日	0.7		15:55	34.5°N、137.2°E	C-42	340	235	316

表1.5 (続)

月 日	高 度 km	気 圧 mb	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF ₂ Cl ₂ ppt	CFCl ₃ ppt	N ₂ O ppb
2月3日	0.7		16:23	34.1°N、137.7°E	C-43	—	—	—
	1.2		16:42	34.0°N、137.4°E	C-41	340	—	—
	1.2		16:56	34.3°N、138.0°E	C-51	346	—	—
	1.2		17:16	34.5°N、137.3°E	C-56	331	—	—
	1.2		17:36	34.9°N、136.7°E	C-39	340	—	333
2月4日 ①	1.1		10:48	34.6°N、136.6°E	C-10	362	213	329
	0.7		10:56	34.6°N、137.0°E	C-12	351	210	—
	0.7		11:05	34.6°N、137.5°E	C-63	331	—	318
	0.7		11:19	34.6°N、138.1°E	C-36	360	—	307
	0.7		11:43	34.1°N、138.1°E	C-21	349	—	328
	0.3		12:00	34.0°N、138.1°E	C-60	361	—	322
	0.3		12:11	34.5°N、138.1°E	C-44	366	—	324
	0.3		12:18	34.7°N、138.1°E	C-38	371	212	314
	0.3		12:28	34.6°N、137.8°E	C-40	358	212	322
	0.3		12:34	34.5°N、137.5°E	C-55	371	221	327
	0.3		12:41	34.6°N、137.2°E	C-52	356	—	317
	0.3		12:53	34.8°N、136.7°E	C-59	349	—	320
	2月4日 ②	3.2		15:27	34.7°N、136.5°E	A-2	344	211
3.2			15:56	34.0°N、137.9°E	C-64	330	191	323
1.7			16:20	34.0°N、137.6°E	A-9	350	205	—
0.7			16:42	34.0°N、137.9°E	A-1	377	226	310
2月5日	1.0		11:00	34.5°N、137.2°E	C-6	345	222	—
	0.5		11:50	34.0°N、137.8°E	A-7	355	201	320
	0.5		12:17	34.6°N、137.9°E	A-13	372	216	308
	0.5		12:38	34.6°N、137.0°E	A-14	369	220	312
2月7日	3.0		11:29	34.7°N、137.9°E	65	338	191	310
	5.0		11:36	34.7°N、137.9°E	64	336	200	326
	7.0		11:46	34.7°N、138.0°E	63	341	—	307
	3.0		12:40	34.2°N、139.2°E	60	323	189	311
	5.0		12:47	34.2°N、139.3°E	61	334	191	318
	7.0		12:57	34.2°N、139.3°E	62	323	201	321

表1.6 飛行機で採集してきた試料の測定結果（1984年2月）

月 月	高度 km	気 圧 mb	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF ₂ Cl ₂ ppt	CFCl ₃ ppt	N ₂ O ppb
1984年								
2月8日	4.8	526	11:29	35.0°N、136.9°E	95	348	210	301
	4.8	529	11:46	34.5°N、138.0°E	91	351	213	304
	6.7	403	12:07	34.4°N、139.0°E	89	343	209	301
	2.7	693	12:25	34.3°N、138.9°E	94	357	209	306
	0.8	913	12:32	34.4°N、138.9°E	92	357	211	312
	0.1	990	12:57	34.6°N、138.0°E	93	381	323	303
	4.0	582	13:19	34.6°N、138.0°E	88	350	207	309
2月27日	6		17:50	日光付近	87	340	209	295
	5		17:54		C-40	342	209	304
	4		17:59		C-44	356	—	289
	3		18:04		C-60	357	211	303
2月28日	6.0		17:48	36.4°N、140.4°E	86	351	207	296
	5.4		17:53	36.2°N、140.4°E	C-39	345	207	304

表1.7 飛行機で採集してきた試料の測定結果（1984年12月～1985年1月）

月 日	高度 km	気 圧 mb	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF ₂ Cl ₂ ppt	CFCl ₃ ppt	N ₂ O ppb
1984年								
12月12日	3.8		15:40	36.7°N、138.1°E	82	357	216	303
	2.9		15:51	36.5°N、138.8°E	23	361	213	301
	2.0		16:00	36.3°N、139.3°E	56	378	221	305
	1.1		16:07	36.0°N、139.8°E	91	419	239	309
12月13日	7.5		16:36	36.2°N、139.7°E	89	362	214	304
	5.9		16:46	36.3°N、139.5°E	84	360	215	298
	5.0		16:53	36.3°N、139.6°E	57	358	221	299
	4.1		16:58	36.1°N、139.6°E	88	358	215	303
	2.9		17:05	36.1°N、139.6°E	87	363	217	301
	2.0		17:15	36.1°N、139.8°E	86	372	220	305
12月14日	4.1		9:40	36.1°N、139.9°E	61	360	223	310
	3.2		9:47	36.1°N、139.9°E	62	364	218	310

表 1.7 (続)

月 日	高 度 km	気 圧 mb	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF ₂ Cl ₂ ppt	CFCl ₃ ppt	N ₂ O ppb
1985年								
1月29日	4		11:27	34.9°N、136.5°E	1	367	217	303
	4.6	549	11:37	35.3°N、137.0°E	3	361	225	304
	4.6	546	12:04	34.5°N、138.8°E	5	359	221	299
	7.1	404	12:27	34.5°N、139.1°E	7	360	217	297
	6		12:39	34.6°N、139.0°E	9	359	216	303
	0.5		12:57	34.5°N、139.1°E	11	384	238	298
	7.0		14:10	34.5°N、138.3°E	12	364	218	302
	3.5		14:28	36.5°N、138.1°E	13	368	225	302

表 1.8 対流圏における CF₂Cl₂ および CFCl₃ の体積混合比

年 度	採 集 期 間	高 度 範 圍 (km)	試 料 数		平 均 値 (ppt)		標 準 偏 差 値 (ppt)	
			CF ₂ Cl ₂	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CFCl ₃
1981	1982-2	0.4~8.1	35 (17)	38 (21)	333(306)	207(188)	44 (5)	37 (5)
1982	1982-10~1983-2	0.3~8.2	46 (19)	32 (16)	348(335)	204(194)	17 (7)	13 (7)
1983	1984-2	0.1~6.7	13 (11)	12 (10)	352(349)	219(209)	11 (6)	33 (2)
1984	1984-12~1985-1	0.5~7.5	20 (16)	20 (16)	367(361)	221(218)	14 (3)	7 (4)

() 内の数字は高度 2 km 以下の測定値を除いたもの。

してある。破線は北海道・女満別における CF₂Cl₂ の連続測定から求めたバックグラウンド濃度の経年変化 (Hirota et al. 1984 b) で、高緯度 (43.9°N) の観測点であるため絶対値が少しばかり大きいことを除けば航空機観測の結果とよく一致する傾向を示している。

最近の傾向は CF₂Cl₂、CFCl₃ 共に年 4~6% の割合で増加していることが分かる。これを 1970 年代後半の増加率 (~10%, Rasmussen et al., 1981) と比較すると 1980 年代に入ってから増加率は小さくなっていることが分かるが、その後はほぼ同様の増加率を保っているようである。星印は Rasmussen et al. (1981) や Cunnold et al. (1983 a, b) の測定結果 (45°N Oregon, U.S.A.) であるが、我々の結果とよく一致している。ただし Rasmussen et al. (1981) の値には補正係数 (CF₂Cl₂ で 0.95、CFCl₃ で 0.96, Rasmussen & Lovelock, 1983) を掛けてある。

N₂O の年度ごとの平均値および標準偏差値を表 1.9 に示す。表 1.4~1.7 から分かるように N₂O は地表から 7~8 km までほとんど均一に混合されていて、CF₂Cl₂ や CFCl₃ に比較して発生源がより広く一様に分布していることが分かる。参照用ガスの作り方を改めて以後、N₂O はほぼ 300 ppb を示している。Khalil & Rasmussen (1983) によれば N₂O は 1.0 ppb/年あるいはそれ以下の

割合で増加している。

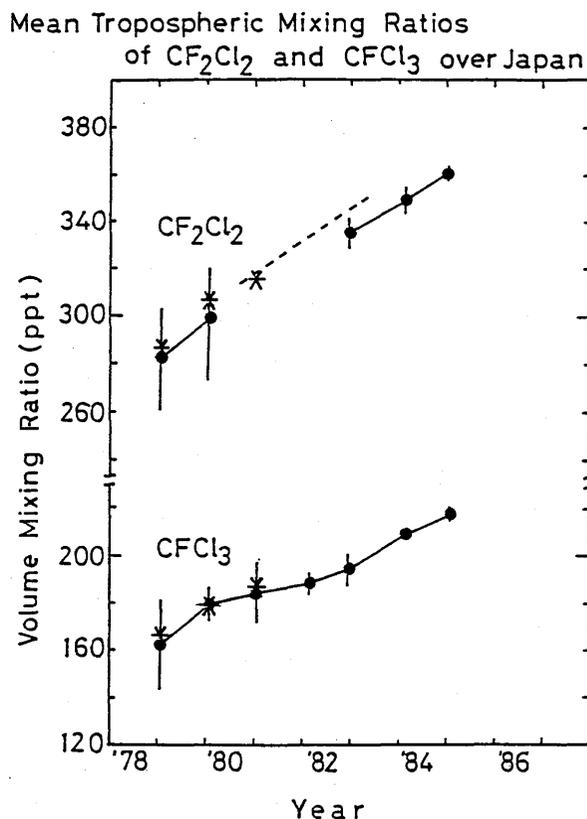


図 1.2 対流圏における CF₂Cl₂ および CFCl₃ の平均体積混合比

- ◆ : 日本上空における平均値と標準偏差
- : 北海道・女満別における CF₂Cl₂ の連続測定から求められた経年変化
- * : 米国オレゴン州 (45°N) における平均値

表 1.9 対流圏における N₂O の体積混合比

年度	採集期間	高度範囲 (km)	試料数	平均値 (ppb)	標準偏差値 (ppb)
1981	1982-2	0.4~7.2	35	(325)	9
1982	1982-10~1983-2	0.3~6.1	30	301 (318)	7
1983	1984-2	0.1~6.7	13	302	6
1984	1984-12~1985-1	0.5~7.5	20	303	4

() 内の数字は参照用ガスの作り方を改める前の値。ただし1981年度の値には N₂O の品質劣化による補正を施してある。

1.3.2 成層圏におけるCF₂Cl₂、CFCl₃、N₂OおよびCH₄

気球によって採集した試料の測定結果を表1.10～1.15に示す。1980年、1981年の結果は前報でも報告したが、測定値に若干修正を加えたので改めて表1.10～1.11に示す。気温と高度は当日朝のゾンデデータによった。又それぞれの化合物の鉛直分布を図1.3～1.6に示す。図には1978年以来的の結果を示すが、表に含まれる測定値のうち異常値については図に含めなかった。図中の実線は一次元光化学拡散モデルによる鉛直分布(村松他、1982)である。図1.3～1.5で10km以下の所に斜線で示してあるのは航空機で採集した測定値の範囲である。又図1.6で→←で示したのは筑波における地上の平均値(1985年6月～11月、110試料)と標準偏差である。

測定例の少ないCH₄を除けば、皆一次元モデルに大体一致した鉛直分布を示したが、いずれの化合物についても顕著な経年変化は見出されなかった。これは最も低い採集高度である圏界面付近にお

表1.10 成層圏におけるCF₂Cl₂、CFCl₃、N₂Oの体積混合比(1980年8、9月)

No.	飛 場 月日 時刻	試 料 採 集 高度 (km) 気圧 (mb) 気温 (°C)	落 下 地 点	発見月日	測 定 結 果 CF ₂ Cl ₂ (ppb) CFCl ₃ (ppb) N ₂ O (ppm)
1	8月6日 12:13	26.4 22 -43.8	茨城県筑波郡谷和原村樫木	8月6日	- - 0.046
2	8月7日 11:49	22.0 43 -54.5	茨城県岩井市半谷	8月15日	- - 0.358
3	8月8日 11:48	17.9 82 -63.5	千葉県印旛郡印旛村岩戸	12月5日	0.131 0.112以下 0.402
4	8月9日 12:02	22.9 37 -53.5	茨城県下妻市比毛字川原	8月9日	0.105 - 0.116
5	8月11日 13:35	27.7 18 -47.2*	茨城県岩井市半谷	10月9日	- - 0.075
6	8月12日 13:30	24.5 29 -52.5	茨城県西茨城郡岩瀬町猿田	12月31日	- - 0.172☆
7	8月13日 13:28	19.8 61 -63.0	茨城県竜ヶ崎市上町	8月13日	- - 0.230
8	8月14日 13:26	24.3 30 -51.0	茨城県行方郡玉造町上山	11月25日	- - 0.037☆
9	8月16日 13:31	27.2 19 -47.3	茨城県鹿島郡大洋村の沖	9月20日	- - 0.174

* 過去5年間の平均値(高層気象台)。

☆ テーリングの大きなピークに重なって読み取り誤差が大きい。

表1.11 成層圏におけるCF₂Cl₂、CFCl₃、N₂Oの体積混合比(1981年8月)

No.	飛 場 月日 時刻	試 料 採 集 高度 (km) 気圧 (mb) 気温 (°C)	落 下 地 点	発見月日	測 定 結 果 CF ₂ Cl ₂ (ppb) CFCl ₃ (ppb) N ₂ O (ppm)
1	8月10日 13:24	31	茨城県鹿島郡神栖町田畑	8月10日	採集容器故障
2	8月11日 11:30	25.6 24.5 -49.0	茨城県行方郡北浦村小貫	8月11日	0.085 - 0.101
3	8月13日 11:22	21.0 50 -54.0	茨城県那珂郡那珂町福田	8月13日	0.132 - 0.191
4	8月13日 14:26	27.2 19.5 -43.5	茨城県勝田市津田	8月13日	0.042 - 0.090
5	8月14日 11:16	17.6 87 -65.3	茨城県那珂郡緒川村吉丸	1月1日*	0.132 - 0.161
6	8月14日 14:21	15.2 129 -70.3	茨城県久慈郡金砂郷村赤土字大野	9月26日*☆	0.375 0.212 0.214

* 1982年。 ☆ 缶の内圧 143 mb (23°C)。

いても測定値に大きなバラツキがあったためであるが、その原因については、1) 測定上の誤差の他に、2) その空気の流入経路の問題もあると思われる (Schmidt、1982)。

表 1.12 成層圏における CF₂Cl₂、CFCl₃、N₂O の体積混合比 (1982年8月)

No.	飛 場		試 料 採 集			落 下 地 点	発見月日	測 定 結 果		
	月日	時刻	高度 (km)	気圧 (mb)	気温 (°C)			CF ₂ Cl ₂ (ppb)	CFCl ₃ (ppb)	N ₂ O (ppm)
1	8月9日	11:06	24.4	29	-48.8	栃木県小山市下初田	8月12日	0.098	0.042	0.077
2	8月9日	15:45	21.4	47	-56.3	茨城県真壁郡明野町谷原	8月9日	0.105	0.026	0.119
3	8月10日	11:33	18.6	73	-62.2	埼玉県大里郡妻沼町江波	8月13日	(0.031)*	(0.025)*	(0.041)*
4	8月10日	14:52	27.3	19	-44.2	茨城県古河市新久田	11月24日☆	0.082	—	0.125

* バルブの開き方が不十分。 ☆ 缶の内圧 15.3 mb (21°C)。

表 1.13 成層圏における CF₂Cl₂、CFCl₃、N₂O の体積混合比 (1983年8月)

No.	飛 場		試 料 採 集			落 下 地 点	発見月日	缶の内圧(室温)		測 定 結 果		
	月日	時刻	高度 (km)	気圧 (mb)	気温 (°C)			(mb)	(°C)	CF ₂ Cl ₂ (ppb)	CFCl ₃ (ppb)	N ₂ O (ppm)
1	8月21日	12:35	25.5	24.5	-46.7	茨城県那珂湊市の沖	8月23日	24.6	24.5	—	—	—
2	8月26日	12:26	22.1	42	-54.7	霞ヶ浦、出島の沖	8月26日	46.0	24	—	—	0.087
3	8月27日	12:51	19.0	69	-66.0	茨城県行方郡麻生町青沼	8月29日	85.3	24	0.181	0.097	0.149
4	8月27日	14:55	14.6	145	-66.0	茨城県行方郡潮来町日出	8月28日	181	24	—	—	0.292

表 1.14 成層圏における CF₂Cl₂、CFCl₃、N₂O、CH₄ の体積混合比 (1984年7月)

No.	飛 場		試 料 採 集			落 下 地 点	発見月日	缶の内圧(室温)		測 定 結 果			
	月日	時刻	高度 (km)	気圧 (mb)	気温 (°C)			(mb)	(°C)	CF ₂ Cl ₂ (ppb)	CFCl ₃ (ppb)	N ₂ O (ppm)	CH ₄ (ppm)
1	7月24日	12:56	24.0	31	-52.4	茨城県筑波郡筑波町六所	7月24日	22.7	25	—	—	—	—
2	7月25日	11:56	26.8	20	-48.7	茨城県結城郡石下町馬場	7月25日	21.3	25	0.076	—	0.117	—
3	7月26日	12:12	18.0	80	-65.8	茨城県筑波郡筑波町作谷	7月28日	80.0	25	0.279	0.148	0.213	1.50
4	7月27日	13:00	20.8	51	-59.2	茨城県猿島郡三和町下片野	7月27日	63.3	25	0.172	0.077	0.187	—

表 1.15 成層圏における CF₂Cl₂、CFCl₃、N₂O、CH₄ の体積混合比 (1985年8月)

No.	飛 場		試 料 採 集			落 下 地 点	発見月日	缶の内圧(室温)		測 定 結 果			
	月日	時刻	高度 (km)	気圧 (mb)	気温 (°C)			(mb)	(°C)	CF ₂ Cl ₂ (ppb)	CFCl ₃ (ppb)	N ₂ O (ppm)	CH ₄ (ppm)
1	8月2日	11:18	20.4	54	-59.9	茨城県稲敷郡牛久町井ノ岡新田	8月2日	62.9	25	0.223	0.078	0.239	1.58
2	8月3日	11:18	24.7	28	-52.8	茨城県結城郡石下町館方☆	8月3日	28.0	25	0.088	—	0.088	—

☆ 又は千代川村鯨

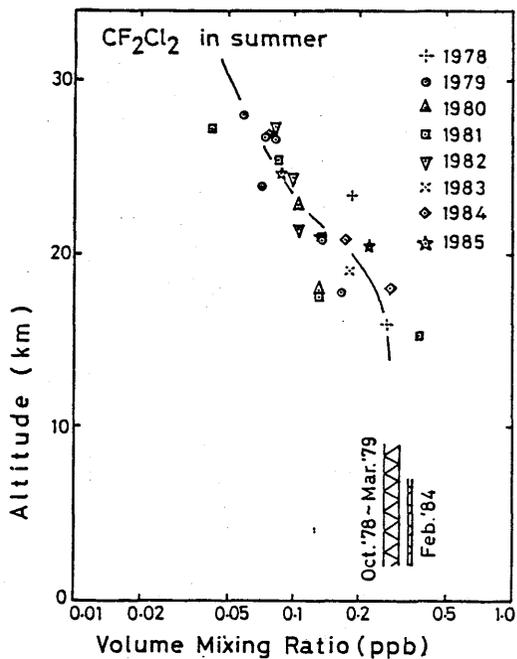


図 1.3 成層圏における CF₂Cl₂ の鉛直分布
 1978年はマイラー袋に空気を採集した。
 □: 航空機で採集した試料の測定値の範囲
 —: 一次元モデルによる鉛直分布 (村松他、1982)

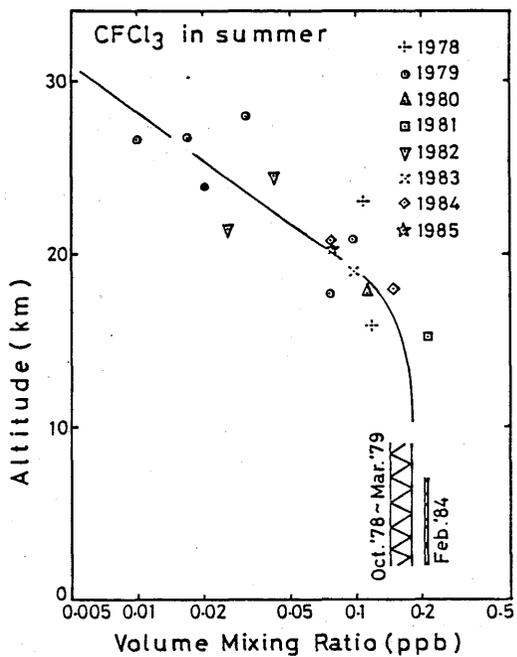


図 1.4 成層圏における CFC13 の鉛直分布
 1978年はマイラー袋に空気を採集した。
 □: 航空機で採集した試料の測定値の範囲
 —: 一次元モデルによる鉛直分布 (村松他、1982)

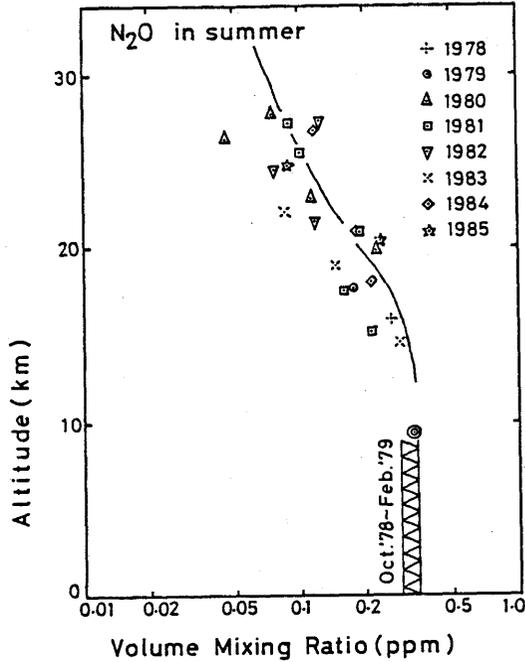


図 1.5 成層圏における N₂O の鉛直分布

1978年はマイラー袋に空気を採集した。

⊗: 航空機で採集した試料の測定値の範囲

○: 福岡発羽田行 DC-9 (TDA) の換気孔から空気をテドラーバッグに採集した。

—: 一次元モデルによる鉛直分布 (村松他、1982)

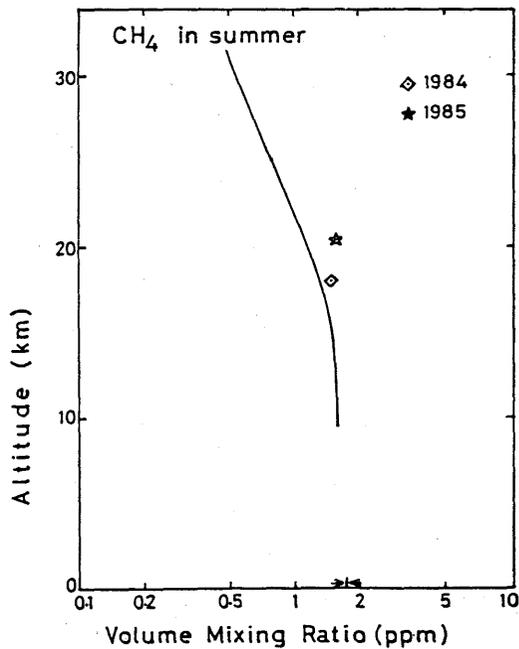


図 1.6 成層圏における CH₄ の鉛直分布

→←: 筑波における地上の平均値 (1985年6月~11月)

—: 一次元モデルによる鉛直分布 (村松他、1982)

1.4 まとめ

成層圏オゾンの消長に深く関与している大気微量成分 (CF_2Cl_2 、 CFCl_3 、 N_2O 、 CH_4) の分布の測定を 1978 年以来継続してきたが、その結果以下に示すようなことが明らかになった。

1. CF_2Cl_2 、 CFCl_3 および N_2O は対流圏では均一に混合している。ただし工業製品である CF_2Cl_2 や CFCl_3 は人口密集地の上空約 2 km までは高い混合比が観測されることもあった。
2. 対流圏における CF_2Cl_2 や CFCl_3 の増加率は 1980 年代に入って小さくなったが、それでも年 4 ~ 6 % で増加し続けている。又 N_2O は、研究途中で参照用ガスの作り方を改めたが、それ以後はほとんど一定の混合比を示している。
3. 成層圏では CF_2Cl_2 、 CFCl_3 および N_2O は共に高度が増すとともに混合比が急激に減少したが、この傾向は次元モデルの結果とほぼ一致した。 CH_4 は、測定例が少ないが、地上における平均値よりは明らかに低い値を示した。

以上の測定結果だけから、成層圏オゾンの消長を予測することは大変難しいが、ここで得られた CF_2Cl_2 および CFCl_3 の増加傾向に近いシナリオを用いて次元モデルによる推定が行われた (佐々木・村松、1985)。

謝 辞

「試料採集ゾンデ」の飛揚に際しては、高層气象台、特に榎本盛泰前課長、中村匡善課長を初め観測二課の方々に全面的な協力を戴きました。又航空機による試料採集に際しては昭和航空 (株) の方々に協力を戴きました。深く感謝します。

研究期間中、オゾン層に関する多くの文献を送って戴いた日本フロンガス協会の鈴木熙氏に感謝します。

なお、1983 年 2 月 3 日 ~ 5 日のフライトは、文部省「環境科学」特別研究 R11-1 「エーロゾルの滞留時間」(代表者：大喜多敏一) の観測として行われた。

参考文献

- Cunnold, D.M., R.G.Prinn, R.A.Rasmussen, P.G. Simmonds, F.N.Alyea, C.A.Cardelino, A.J. Crawford, P.J.Fraser, and R.D.Rosen, 1983a, "The atmospheric lifetime experiment. 3. Lifetime methodology and application to three years of CFCl_3 data." J.Geophys. Res., **88**, 8379-8400.
- Cunnold, D. M., R. G. Rrinn, R. A. Rasmussen, P. G. Simmonds, F. N. Alyea, C. A. Cardelino, and A. J. Crawford, 1983 b, "The atmospheric lifetime experiment. 4. Results for CF_2Cl_2 bassd on three years data," J Geophys, Res., **88**, 8401-8414.
- Hirota, M., H. Muramatsu, Y. Makino, T. Sasaki, and Y. Toyama, 1984a, "The vertical distributions

- of atmospheric CF_2Cl_2 , CFCl_3 and N_2O over Japan," J. Meteorol. Soc. Jpn., **62**, 158-164.
- Hirota, M., H. Muramatsu, F. Fukui, F. Muromatsu, M. Hashimoto, M. Kuwashima, and T. Koike, 1984b, "Measurement of CF_2Cl_2 at Memanbetsu over the period between October 1980 and March 1983," Pap. Meteorol. Geophys., **35**, 63-69.
- Khalil, M. A. K. and R. A. Rasmussen, 1983, "Increase and seasonal cycles of nitrous oxide in the earth's atmosphere," Tellus, **35B**, 161-169.
- Muramatsu, H., M. Hirota, and Y. Makino, 1982, "Gas-chromatographic measurements of dinitrogen oxide in air," Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, 117-120.
- Rasmussen, R. A., M. A. K. Khalil, and R. W. Dalluge, 1981, "Atmospheric trace gases in Antarctica," Sci **211**, 285-287.
- Rasmussen, R. A. and J. E. Lovelock, 1983, "The atmospheric lifetime experiment. 2. Calibration," J. Geophys. Res., **88**, 8369-8378.
- Schmidt, M., 1982, "The influence of large-scale advection on the vertical distribution of stratospheric source gases in 44° and 41° north," J. Geophys. Res., **87**, 11239-11246.
- 佐々木徹・村松久史 1985, "2次元光化学モデルによる成層圏オゾンの変化の予測", 昭和60年度気象研究所研究発表会誌, p 32-41。
- 広田道夫・村松久史・牧野行雄・外山芳男・佐々木徹, 1982, "ガスクロマトグラフ法による対流圏および成層圏微量化学成分の分布の測定", 気象研究所技術報告, 第6号, 第1章, p 5-41。
- 村松久史・牧野行雄・広田道夫, 1982, "数値モデル", 気象研究所技術報告, 第6号, 第5章, p 155-227。